Ueber

Brenzweinsulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolph Strecker**

ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Theodor Wieland

aus Schlath, O.A. Göppingen.

Tübingen, 1869.

Druck von Heinrich Laupp.

Ich habe nachstehende Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker ausgeführt. Für den freundlichen Rath und Beistand desselben sage ich ihm hiemit meinen wärmsten Dank.

Wird in dem Molecül eines Kohlenwasserstoffs, oder im Kohlenwasserstoffrest einer Säure Wasserstoff durch die Gruppe SO_3H vertreten, so entstehen schwefelhaltige (Sulfo-) Säuren, in denen der Schwefel das verbindende Atom zwischen dem Sauerstoff des Sulfoxyls und dem Kohlenstoff des Kohlenwasserstoffrests ist.

Bis vor 4 Jahren, wo Strecker [1]) eine allgemeine Darstellungsweise von Sulfosäuren (die Einwirkung von neutralen schwefligsauren Alkalien auf Halogensubstitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen und Säuren) zeigte, kannte man im Wesentlichen nur 2 Methoden der Verwandlung organischer Verbindungen in Sulfosäuren; die eine war die der Oxydation sauerstofffreier schwefelhaltiger Verbindungen mittelst Salpetersäure, die andere bestand in der Behandlung schwefelfreier Körper mit Schwefelsäureanhydrid [2]).

Die Methode der Oxydation der Schwefel- (und Rhodan-) Verbindungen der Alcoholradicale, als deren Wirkung wir eine einfache Anlagerung von 3 Atomen Sauerstoff an das Schwefelatom annehmen müssen,

1) Annalen d. Chemie u. Pharm. Bd. 148. S. 90.

2) Ich sehe hier ab von der von Berzelius im Jahr 1812 entdeckten Synthese des Trichlormethylsulfochlorids aus Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser.

wurde erst in neuerer Zeit[1]) von Carius auch für Schwefelverbindungen der Säureradicale angewandt. Derselbe hat durch Erwärmen von Chloressigsäure mit Schwefelkalium zuerst Sulfoglycolsäure $\begin{matrix} CH_2\ SH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ (resp. die Kaliumverbindung derselben) dargestellt und durch Oxydation der Sulfoglycolsäure mit Salpetersäure Sulfoessigsäure.

Bei der Behandlung von Hydraten ein- oder mehrbasischer Säuren mit Schwefelsäureanhydrid (beziehungsweise rauchender Schwefelsäure) addirt sich dieses einfach zu denselben unter Bildung von Sulfosäuren. Das Molecül des Schwefelsäureanhydrids geht durch Verbindung mit einem Atom Wasserstoff in den Rest SO_3H über, welcher seinerseits mit der dadurch am Schwefelatom freigewordenen Affinität sich dem entzogenen Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs substituirt.

$$CH_3.COOH + \begin{matrix} S—O—O \\ | \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ S—O—O—(OH.) \end{matrix}$$

Auf die nämliche Weise entstehen aus den verschiedensten neutralen Körpern, manchmal unter theilweiser Zerstörung des Molecüls, Sulfosäuren. So aus Propionitril, Propionamid Disulfaethylensäure, aus Acetamid, Acetonitril und Milchsäure Disulfomethylensäure u. s. w.

Die Neigung mancher Verbindungen, die den Rest SO_2 enthalten, mit Wasser sich umzusetzen, gibt zur Bildung von Sulfosäuren nicht selten Veranlassung. Kocht man neutralen Schwefelsäureaether mit Wasser,

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 124. S. 46.

so entsteht Alcohol und Isaethionsäure, indem die Gruppe SO_2, die vorher durch Vermittlung des Sauerstoffs an den Kohlenstoff gebunden war, durch das Atom des Schwefels sich an denselben bindet. Beim Kochen von Schwefligsäureaether mit wässriger Kalilauge bilden sich gewisse Mengen von aethylsulfosaurem Kalium u. s. f.

Im Jahr 1865 entdeckte Strecker (s. oben) eine allgemeine Bildungsweise von Sulfosäuren aus neutralen schwefligsauren Alkalien und den Substitutionsproducten organischer Körper. Durch diese Entdeckung ist das klarste Bild der atomistischen Structur der Sulfosäuren gegeben, da sie zeigt, dass das an den Schwefel gebundene Metallatom durch einen alcoholischen oder den Kohlenwasserstoffrest einer Säure ersetzt wird, in dem durch Austreten von Chlor, Brom oder Jod eine Affinität frei geworden ist, während das dem Wasserstoff des Hydroxyls entsprechende Metallatom mit der Gruppe SO_2O verbunden bleibt.

z. B.: $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \right. + K\,SO_2\,OK =$

$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ SO_2OK \end{matrix} \right. + KCl.$

Ausserdem spricht für die Annahme, dass der Schwefel in den Sulfosäuren an den Kohlenwasserstoffrest direct angelagert ist, auch die Verschiedenheit und leichte Zersetzbarkeit der mit ihnen isomeren Verbindungen der Alcoholradicale, die wir ihrer Entstehungsweise nach als Aether der schwefligeu Säure bezeichnen müssen, wie überhaupt die leichte Zerlegbarkeit durch Wasser aller derjenigen schwefelhaltigen Verbindungen,

in denen der Schwefel mittelst des Sauerstoffs an den Kohlenstoff gebunden ist, wie z. B. in der Aethionsäure u. s. f.

Endlich hat Hofmann vor nicht langer Zeit gezeigt, dass eine Anzahl von Verbindungen der Alcoholradicale, die dem natürlichen Senföl analog aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel zusammengesetzt sind und die er aus den Aminbasen durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff dargestellt hat, bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Sulfosäuren liefern, wie die isomeren Schwefelcyanverbindungen. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt, wie die Entstehung der Verbindungen sowohl, wie ihre Spaltung durch Kalilauge zeigt, in der verschiedenen Stellung des Schwefels. Während die Rhodanverbindungen die Gruppe CN durch Vermittlung des Schwefels an den Kohlenwasserstoffrest gebunden enthalten, ist im Molecül der isomeren Verbindungen, die man Sulfocarbimide nennen kann, der Schwefel mit beiden Affinitäten an die Gruppe CN und der Alcoholrest mittelst des Stickstoffs an dieselbe gebunden. Die Constitution der Schwefelverbindungen lässt sich desshalb durch die Formel (beispielsweise des Schwefelcyanaethyls):

$$\begin{array}{l} C{\equiv}N \\ | \\ S{-}C_2H_5, \end{array}$$

die der Sulfocarbimide durch die folgende:

$$\begin{array}{l} C{=}S \\ \| \\ N{-}C_2H_5 \end{array}$$

ausdrücken.

Wie bei der Oxydation mit Salpetersäure bleibt

auch bei der Einwirkung von Kaliumhydrat in den ersteren Verbindungen der Schwefel an den Alcoholrest gebunden, während bei den Sulfocarbimiden der letztere in stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt wird. Schwefelcyanaethyl z. B., mit Kaliumhydrat gekocht, gibt 2fach Schwefelaethyl, cyansaures Kalium und Cyankalium, Aethylsulfocarbimid dagegen spaltet sich hiebei in Aethylamin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

$$2\left(\begin{matrix} C{\equiv}N \\ | \\ S{-}C_2H_5 \end{matrix}\right) + HOH = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S_2 + CNOH + CN.H$$

Schwefelcyanaethyl

$$\begin{matrix} C{=}S \\ \| \\ N{-}C_2H_5 \end{matrix} + 2\ (HOH) = NH_2 . C_2H_5 . + H_2S + CO_2.$$

Aethylsenföl

Verbindungen, in deren Molecül der Kohlenstoff gesättigt ist, können den Rest SO_3H natürlich nur aufnehmen, wenn er einem 1atomigen Rest substituirt wird. Zwischen einem solchen Molecül und dem einer schwefligsauren Verbindung wird desshalb eine Reaction nur, wenn die Bedingungen zu einer doppelten Umsetzung gegeben sind, statt finden können.

Ungesättigte Verbindungen dagegen, die die Fähigkeit haben, unter gewissen Bedingungen noch 2 Atome einwerthiger Körper aufzunehmen, sind im Stande, sich ganz zu einem Molecül einer schwefligsauren Verbindung zu addiren, vorausgesetzt, dass das an den Schwefel

gebundene Atom desselben eine „prädisponirende“ Verwandtschaft zum Kohlenstoff hat, die ein Zerfallen des Molecüls in 2 Reste veranlasst. Solche Verbindungen sind die sauren schwefligsauren Metalle der Formel HSO_3M. Lässt man z. B. saures schwefligsaures Natrium auf Aethylenoxyd einwirken, so treten, wie die Untersuchungen von Erlenmeyer und Darmstädter[1]) zeigen, die Reste H und SO_3Na, indem sie sich trennen, in Verbindung mit dem Kohlenstoff und es entsteht Isaethionsäure[2]).

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH.OH \end{array} + H.SO_3Na = \begin{array}{l} CH_2.SO_3Na. \\ | \\ CH.H.OH. \end{array}$$

Auf gleiche Weise stellte Darmstädter[3]) aus saurem schwefligsaurem Natrium und Epichlorhydrin eine von ihm chlormethyloisaethionsaures Natrium ge-

1) Zeitschrift f. Chemie 1868. S. 342.

2) Erlenmeyer und Darmstädter nehmen das Aethylenoxyd als gesättigte Verbindung an und geben ihm die Structurformel $O<\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2. \end{array}$ Nach dieser Ansicht würde die Reaction nach der Gleichung $O<\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} + HSO_3Na = \begin{array}{l} HO.CH_2 \\ | \\ CH_2.SO_3H, \end{array}$ vor sich gehen. Ebenso nimmt Darmstädter im Epichlorhydrin den Kohlenstoff 4werthig und gesättigt an mit folgender Formel des Epichlorhydrins: $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2\,Cl \end{array}>O,$ und folgender Gleichung für die Verwandlung in die Sulfosäure: $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2\,Cl \end{array}>O + HSO_3Na = \begin{array}{l} CH_2\,SO_3H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2\,Cl. \end{array}$

3) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 148. S. 125.

nannte Verbindung dar, für deren Bildung man folgende Gleichung geben kann:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 . OH & & CH_2 OH. \\ | & & | \\ CH & + H SO_3 Na = & CH . SO_3 H \\ || & & | \\ CH . Cl & & CH . H . Cl. \end{array}$$

Dass auch ungesättigte Säuren sich zu den Resten $SO_3 H$ und H addiren und gesättigte Sulfosäuren bilden, haben verschiedene Versuche gezeigt, die in neuerer Zeit im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker hier gemacht worden sind. Bekannt sind die in dieser Hinsicht gemachten Untersuchungen der Zimmtsäure[1]) und der Fumarsäure[2]), der sich die nachfolgende Untersuchung der Brenzcitronensäuren anschliesst. Statt des sauren Kalium- oder Natriumsulfits kann man sich hiebei des neutralen Salzes bedienen, wenn man einen Ueberschuss anwendet, der gross genug ist, dass sich bei der Sättigung der Säure saures Sulfit bilden kann, z. B.

$$2\left(C_2 H_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}\right) + 3\ Na SO_3 Na =$$

$$2\left(C_2 H_3 \begin{cases} COO Na \\ SO_3 Na \\ COO Na \end{cases}\right) + H_2 O + SO_2$$

Die Untersuchungen von Kekulé[3]) haben gezeigt, dass die 3 isomeren Säuren der Formel $C_5 H_6 O_4$, die

1) Dr. Valet. Inauguraldissertation: Ueber Phenylsulfopropionsäure. Tüb. 1869.

2) Dr. Credner. Inauguraldissertat. Ueber Sulfofumarsäure. Tüb. 1869.

3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. I. S. 339 u. Suppl. II. S. 94.

Citrakon-, Itakon- und Mesaconsäure als Dicarbonsäuren betrachtet werden müssen, deren 4werthiger Kohlenwasserstoff $C_3 H_4$ unter gewissen Umständen noch 2 freie Affinitäten zu äussern im Stande ist. Kekulé hat nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Brom, sowie von nascirendem Wasserstoff 2 Atome dieser einwerthigen Elemente eintreten und als Producte der Addition gesättigte Säuren der Reihe $Cn\ H_2n-2\ .\ O_4$ entstehen. (Bekanntlich bilden sich bei der Einwirkung von Brom aus den 3 isomeren Säuren 3 isomere 2fach gebromte Brenzweinsäuren, $C_5 H_6 Br_2 O_4$, welche, wie die erstern direct, durch Natriumamalgam in eine und dieselbe Brenzweinsäure, $C_5 H_8 O_4$ verwandelt werden.)

Analog verhalten sich die Fumar- und die Maleïnsäure, als deren Homologe man die Brenzcitronensäuren und die Mesaconsäure betrachten kann. Da jene (s. oben) mit sauren schwefligsauren Alkalimetallen zu Sulfosäuren sich verbinden, war bei diesen die gleiche Eigenschaft mit vieler Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen, und ein Versuch, den ich auf den Rath des Herrn Prof. Strecker mit Itakonsäure und neutralem schwefligsaurem Kalium anstellte, bestätigte diess vollkommen.

Ich liess eine Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium mit Itakonsäure im Verhältniss des Gewichts dreier Molecüle des ersteren und zweier der Säure kochen; schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden konnte in einer von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kalium durch überschüssige Salzsäure und Chlorbaryum befreiten Probe Schwefel nachgewiesen werden.

Auf die gleiche Weise behandelte ich Citrakonsäure und Mesaconsäure (in einer Retorte mit aufwärts ge-

richtetem Hals und daran befestigtem Verlängerungsrohr) mit neutralem schwefligsaurem Kalium, wodurch beide Säuren in Sulfosäuren sich verwandeln liessen.

Das aus der Itakonsäure dargestellte Kaliumsalz krystallisirte nicht, sondern gab beim Eindampfen einen Syrup, aus dem durch Alcohol ein Salz von gummiartigem Aussehen abgeschieden wurde, das zur Analyse nicht tauglich erschien. Blei- und Baryumacetat gaben mit der Lösung einander ähnliche, amorphe, kleisterartige Niederschläge, die sich schwer auswaschen liessen, und zu spröden, glasigen Massen eintrockneten. Auf diese Salze musste desshalb in Betreff der Darstellung der Säure verzichtet werden. Dagegen fiel durch Chlorcalcium aus der neutralen Lösung nach kurzem Stehenlassen ein krystallinisches, in heissem Wasser leicht-, in kaltem schwer-, in Alcohol unlösliches Calciumsalz, das durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und der Analyse unterworfen wurde.

0,383 des bei 160° getrockneten, und bei dieser Temperatur keine Wasserabnahme mehr zeigenden Salzes gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,0723 Gr. Wasser und 0,2963 Gr. Kohlensäure = 2,10 % H und 21,10 % C.

Es stimmte der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem eines Calciumsalzes, das 1 Mol. Wasser enthält, überein, und in der That verloren 0,897 Gr. des bei 160° getrockneten Salzes noch 0,030 Gr. Wasser, das sind 3,34 %, nach 3stündigem Trocknen bei 180°.

Die Formel: $(C_5\ H_5\ SO_7)_2\ Ca_3) + H_2O$ verlangt C und H:

		Berechnet °/o.	Gefund.°/o.
C_{10}	120	21,58	21,10
H_{12}	12	2,16	2,10
S_2	64	11,51	—
O_{15}	240	43,17	—
Ca_3	120	21,58	—
	556	100,00	

Der Wassergehalt ist berechnet zu 3,24 °/o.
Gefunden wurden . . . . . 3,34 °/o.

Das bei 180° getrocknete Salz ist wasserfrei und wird bei 190—200° unter Bräunung zersetzt.

0,5313 Gr. desselben gaben mit Kaliumhydrat und Salpeter geschmolzen durch Fällen der sauren Lösung der Schmelze mit Baryumchlorid und Glühen des Niederschlags 0,440 Gr. schwefelsaures Baryum, entsprechend 12,10 °/o S.

0,4465 Gr. (180°) gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,3392 Gr. schwefelsaures Calcium = 22,35 °/o Ca. Desgleichen 0,229 Gr. 0,153 Calciumsulfat, entsprechend 22,49 °/o Ca.

Es sind diese Zahlen für die Formel des wasserfreien Salzes $(C_5\ H_5\ SO_7)_2.\ Ca_3$:

	Berechnet °/o.	Gefund. °/o.
C_{10}	22,30	—
H_{10}	1,86	—
S_2	11,90	12,10
O_{14}	41,64	—
Ca_3	22,30	I. 22,35, II, 22,49.
	100,00.	

Ich bestimmte noch den Wassergehalt des lufttrockenen und des bei 110° getrockneten Salzes.

0,7865 Gr. des lufttrockenen Salzes hatten nach 5stündigem Trocknen bei 180° verloren: 0,1465 Gr. Wasser = 18,63 %.

Die Formel eines Salzes von der Zusammensetzung $C_{10}\ H_{10}\ Ca_3\ S_2\ O_{14} + 7\ .\ H_2\ O$ verlangt 19,00 % Wasser, gefunden . . . . . 18,63 % „

Das bei 110° getrocknete Salz.

I. 0,6465 Gr. desselben hatten nach 5stündigem Trocknen bei 180° verloren: 0,0453 Gr. Wasser = 7,00 %. — II. 0,689 Gr. nahmen nach ebenso langem Trocknen bei 180° ab um 0,049 Gr. entsprechend einem Verlust von 6,24 %. —

Diese Zahlen stimmen mit dem Wassergehalt eines Salzes der Formel $C_{10}\ H_{10}\ Ca_3\ S_2\ O_{14} + 2\ H_2\ O$ überein. Für diese Zusammensetzung spricht auch der Calciumgehalt.

0,3785 Gr. (110°) gaben 0,267 Calciumsulfat = 20,75 . Ca.

		Berechnet %.	Gefund. %.
C_{10}	120	20,91	—
H_{10}	10	1,74	—
Ca_3	120	20,91	20,75
S_2	64	11,15	—
O_{14}	224	39,03	—
$(H_2\ O)\ 2$	36	6,26	I. 7,00, II. 6,24.
	574	100,00	

Ich suchte nun durch Oxalsäure das Calciumsalz zu zersetzen, um die freie Säure zu erhalten. Diess

gelang nicht, da ein Theil des sich bildenden sauren Salzes nicht zerlegt wurde und neben freier Oxalsäure Calcium in Lösung blieb. Besser gelang die Darstellung der freien Säure mittelst Schwefelsäure und verdünntem Weingeist, in dem die Säure, wenn auch nicht reichlich, sich löst. Die von Gyps abfiltrirte Lösung gab beim Eindampfen undeutlich ausgebildete Krystalle, deren geringe Quantität, die grosse Löslichkeit in Wasser und die Schwierigkeit, sie von Schwefelsäure oder dem sauren Calciumsalz vollständig zu befreien, eine genaue Analyse derselben nicht erlaubte.

Die Säure gibt bei theilweiser Neutralisation mit kohlensaurem Kalium oder Ammoniak saure warzenförmige Krystalle darstellende Salze, die in Wasser leicht, in verdünntem Alcohol schwieriger, in starkem Alcohol nicht löslich sind. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt, wie oben angeführt wurde, nicht. Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Zinksalze fällen die Kaliumsalzlösung nicht. Blei- und Baryumsalze geben die oben erwähnten, gelatinösen, in Essigsäure löslichen Niederschläge.

Die durch Einwirkung von Kaliumsulfit auf Citrakonsäure entstehende Säure ist, soweit ich sie untersuchen konnte, in ihren chemischen Eigenschaften mit der vorigen identisch. Das gelöste Kaliumsalz gibt mit Metallsalzen dieselben ausfallenden oder gelöst bleibenden Salze. Durch Chlorcalcium wird daraus ein in Hinsicht auf Löslichkeit und krystallinische Beschaffen-

heit dem vorigen gleichendes Salz ausgeschieden, aus dem ich durch Schwefelsäure und verdünnten Weingeist wie oben die freie Säure darstellte. Ich habe dieses Kalksalz qualitativ untersucht.

0,2734 Gr. des lufttrockenen Salzes gaben bei der Verbrennung 0,1887 Kohlensäure und 0,070 Wasser. D. i. 18,82 % C und 2,93 % H.

Diese Zahlen sprechen für ein Salz von der Formel $C_{10}\ H_{10}\ Ca_3\ S_2\ O_{14} + 7\ H_2\ O$.

		Berechnet %.	Gefunden %.
C_{10}	120	18,07	18,82
H_{24}	24	3,51	2,93
Ca_3	120	18,07	—
S_2	64	9,64	—
O_{21}	336	50,60	—
	664.	99,99.	

Der Wassergehalt dieses lufttrockenen Salzes wurde mit 0,5425 Gr. bestimmt, die nach 5stündigem Trocknen bei 180° 0,053 Wasser verloren, entsprechend 19,41 %.

Berechnet wurden	19,00 %.
Gefunden	19,41 %.

Das bei 180° getrocknete (wasserfreie) Salz (0,435 Gr. gaben 0,3335 Gr. $Ca\ SO_4$) enthält 22,60 % Ca.

Berechnet wurden	22,30 % Ca.
Gefunden	22,60 % „

Bei der dritten Sulfosäure aus der Mesaconsäure haben mich die Untersuchungen der chemischen Eigenschaften auf keine Reaction geführt, durch die diese

Säure sich von den zwei abgehandelten unterscheiden liesse.

Das Calciumsalz bildet wieder krystallinische Massen, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die zwei entsprechenden, schon besprochenen Salze. Ich bestimmte darin den Gehalt an Krystallwasser, Kohlenstoff, Wasserstoff, Calcium und Schwefel.

Bei 110° getrocknetes Salz:

I. 0,2748 Gr. gaben 0,1217 Calciumsulfat = 20,37 % Ca.
II. 0,520 „ „ 0,3707 „ = 20,96 % Ca.
0,2823 „ „ 0,2225 Baryumsulfat = 10,73 % S.

0,3935 Gr. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben Kohlensäure: 0,2945 Gr., Wasser: 0,0715 Gr., d. i. 20,40 % C und 2,00 % Wasserstoff.

Ein Salz der Formel $C_{10}\ H_{10}\ Ca_3\ S_2\ O_{14} + 2\ H_2\ O$ verlangt nachstehende Zahlen, womit die gefundenen Daten ziemlich stimmen.

		Berechnet %	Gefunden %	
C_{10}	120	20,91	20,40	
H_{14}	14	2,44	2,00	
Ca_3	120	20,91	I. 20,96	II. 20,37.
S_2	64	11,15	10,73	
O_{16}	256	44,60	—	
	574.	100,01.		

Das lufttrockene Salz enthielt 19,06 % Wasser (1,065 Gr., 5 Stunden bei 180° getrocknet, verloren 0,2130 Gr.). Berechnet wurden auf Salz mit 7 Molecül. Krystallwasser 19,00 %.

Aus der Zusammensetzung der Calciumsalze geht hervor, dass dem Hydrat der Sulfosäuren die Formel

$$C_3H_5\begin{cases}COOH\\SO_2OH\\COOH\end{cases}$$ zukommt, wonach man sie

von der Brenzweinsäure ableiten kann, welcher die Formel $C_3H_6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ zukommt.

Ob alle drei Säuren identisch sind, kann ich mit absoluter Sicherheit nicht sagen; sollten, was die Theorie allerdings nicht unwahrscheinlich macht, Isomerien unter ihnen vorkommen, so zeigen sie sich jedenfalls bloss in kleinen Differenzen der physikalischen Eigenschaften, deren Untersuchung an chemisch reinen Säuren ich nicht machen konnte.

Die Verwandlung der Citrakonsäuren in Brenzweinsäure lässt für die Versinnlichung der molecularen Structur der ersteren diejenigen Formeln als die wahrscheinlichsten erscheinen, welche sich von der Formel der Brenzweinsäure durch Wegnahme von 2 Atomen Wasserstoff ableiten lassen.

Die Brenzweinsäure hat ohne Zweifel die rationelle Formel:

$$\begin{array}{l}CH_3\\|\\CH-CO_2H\\|\\CH_2-CO_2H\end{array}$$, für welche insbesondere die durch Simpson entdeckte Synthese aus Propylencyanid und Kaliumhydrat spricht.

Durch Verlust von 2 Atomen H geht nun diese Säure in folgende über:

I. CH_2 ‖ $C \cdot CO_2H$ | $CH_2 \cdot CO_2H$.

II. CH_3 | $C \cdot CO_2H$ ‖ $CH \cdot CO_2H$.

III. $CH \cdot =:$ | $CH \cdot CO_2H$ | $CH_2 \cdot CO_2H$,

wozu noch eine 4te, weniger wahrscheinliche, aber doch z. B. für die Mesakonsäure nicht unmögliche kommt:

IV. CH_2 ∧ $HC—CH \cdot CO_2H$ | $COOH$.

Tritt nun H und SO_3H zu den so constituirten Molecülen, so entstehen voraussichtlich 3 isomere Sulfosäuren.

Das Schema I gibt 2 Sulfosäuren:

a) $CH_2 \cdot SO_3H$ | $CH \cdot CO_2H$ | $CH_2 \cdot CO_2H$

b) CH_3 | $C < \begin{matrix} SO_3H \\ CO_2H \end{matrix}$ | $CH_2 \cdot CO_2H$.

Aus II sind die Säuren:

a) CH_3 | $CH \cdot COOH$ | $CH < \begin{matrix} SO_3H \\ CO_2H \end{matrix}$

und b) CH_3 | $C < \begin{matrix} SO_3H \\ CO_2H \end{matrix}$ | $CH_2 \cdot CO_2H$,

aus III $CH_2 \cdot SO_3H$ | $CH \cdot CO_2H$ | $CH_2 \cdot CO_2H$ zu erwarten,

von denen II b identisch mit I b, III identisch mit I a ist. — Würde eine der Säuren $C_5H_6O_4$ die Structur

der Formel IV haben, so entstünden durch den Eintritt von H . SO_3 die Säuren:

a) CH_3 und b) $CH_2 . SO_3 H$
$CH - CO_2 H$ $CH . CO_2 H$
$CH < \begin{matrix} SO_3 H \\ CO_2 H \end{matrix}$ $CH_2 . CO_2 H$,

welche mit II a und I a zusammenfallen.

Ich gebe den Sulfosäuren den Namen Brenzweinsulfosäuren, da ich nicht zweifle, dass die aus der Brenzweinsäure darstellbare Sulfosäure (aus Brenzweinsäure und rauchender Schwefeläure) mit einer oder allen 3 beschriebenen Säuren identisch ist.

Wenn 3 einfach gechlorte oder gebromte Brenzweinsäuren existiren, was die Theorie voraussehen lässt, so zweifle ich nicht, dass sich daraus 3 isomere Sulfosäuren durch Einwirkung neutraler schwefligsaurer Alkalimetalle darstellen lassen und ich behalte mir vor, die aus den Brenzcitronensäuren dargestellten Sulfosäuren noch näher auf die Frage hin zu untersuchen, ob sie den theoretisch denkbaren 3 Sulfobrenzweinsäuren entsprechen [1]).

---

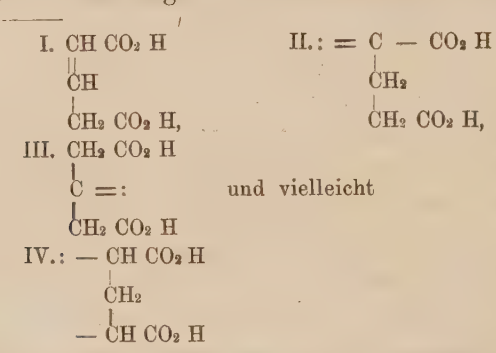
1) Ausser diesen 3 isomeren Säuren sind noch 2 andere von der Zusammensetzung $C_5 H_8 SO_7$ denkbar, die aus der Säure

$CH_2 \{ CO_2 H$
CH_2
$CH_3 \{ CO_2 H$ durch Substitution von $SO_3 H$ gegen H

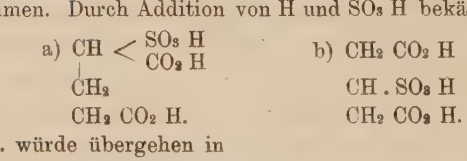
sich herleiten lassen. Würde man von dieser Säure (vielleicht der Lipinsäure?) die Brenzsäuren ableiten können, was mir übrigens aus den oben angeführten Gründen sehr zweifelhaft erscheint), so würden diese die Formeln

Verwandlung der Sulfosäuren durch schmelzendes Kaliumhydrat.

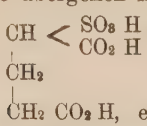
Bei der Einwirkung von Kaliumhydrat auf die Sulfosäuren waren im Voraus zwei von einander verschiedene Wandlungen derselben denkbar. Es konnten



bekommen. Durch Addition von H und SO_3H bekäme man aus I:

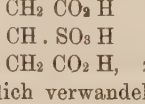


II. würde übergehen in



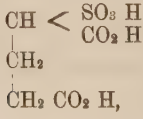
eine Formel, die identisch mit I a ist.

Aus III. entsteht:



zusammenfallend mit I b.

IV. endlich verwandelt sich in



und ist eins mit I a.

entweder, wie diess bei der Phenylsulfopropionsäure und merkwürdiger Weise bei der, mit den in Frage stehenden Säuren homologen, Fumarsäure der Fall ist, die Reste des eingetretenen Schwefligsäurehydratmolecüls sich vereinigend austreten und mit Kaliumhydrat zu schwefligsaurem Kalium und Wasser zusammentreten:

$$(C_3H_5\begin{cases}CO.OH\\SO_2.OH\\CO.OH\end{cases} + KOH = C_3H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} +$$

$$HSO_2.OK + H_2O),$$

indem die ursprünglichen Säuren sich regenerirten, oder war anzunehmen, dass die Affinitäten des Kohlenstoffs durch H und Hydroxyl gesättigt bleiben und der Rest SO_2 (Sulfoxyl) austretend sich mit Kaliumhydrat direct vereinige und schwefligsaures Kalium bilde:

$$C_3H_5\begin{cases}CO_2H\\SO_3H\\CO_2H\end{cases} + KOH = C_3H_5\begin{cases}CO_2H\\COH\\CO_2H\end{cases} + HSO_2OK.$$

Ich kochte im Silbertiegel eine gesättigte Lösung von Kaliumhydrat mit dem aus der Itakonsäure dargestellten Kaliumsalz, indem ich einen bedeutenden Ueberschuss von ersterem anwandte, so lange, bis die Masse krümmlig wurde und prüfte dann durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure. Die Entwicklung von schwefliger Säure zeigte, dass die Reaction vor sich gegangen war.

Die geschmolzene Masse löste ich in Wasser, erwärmte mit in geringem Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure, verdampfte bis zur Ausscheidung von Kaliumsulfat, und schüttelte die von demselben getrennte Flüssigkeit längere Zeit mit Aether.

Die durch 6malige Cohobation gewonnene aetherische Lösung hinterliess beim Verdampfen wenig eines krystallinischen Rückstandes, der zwar zeigte, dass die entstandene Säure in Aether löslich ist, aber zu wenig und zu sehr gefärbt war, als dass er hätte zur Analyse verwendet werden können.

Ich schüttelte desshalb die bei der Behandlung mit Aether zurückgebliebenen Salze mit Alkohol und noch etwas Schwefelsäure, um die organische Säure frei zu machen, und filtrirte nach längerem Digeriren und Schütteln ab. Nach Verjagung des Alkohols fällte ich durch kohlensaures Baryum die Schwefelsäure aus und trennte vom Baryumsulfat durch Filtration das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz der organischen Säure. Dasselbe zeigte sich, aus der eingedampften Lösung erhalten, undeutlich krystallinisch und konnte seiner Löslichkeit in kaltem Wasser wegen nicht rein erhalten werden. Durch Schwefelsäure zersetzt lieferte es die freie Säure.

Diese bildet harte, kleine Krystalle, die in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Es gelang mir nicht, sie ganz rein darzustellen. Dagegen bestimmte ich den Silbergehalt des durch Behandeln der Säure mit Silberoxyd erhaltenen Salzes.

Dasselbe zersetzt sich bei 100°, wesshalb ich es zuerst unter der Luftpumpe und dann bei 65° 6 Stunden lang trocknete.

0,4588 Gr. gaben dann 0,3628 Gr. Ag Cl, entsprechend 59,50 % Ag.

Diese Zahl stimmt überein mit dem Silbergehalt des neutralen Salzes einer Säure, die von M. Simp-

son [1]) durch Zersetzung von Dicyanhydrin mit Kaliumhydrat erhalten wurde. Dieselbe hat die Formel:

$$C_3 H_5 \begin{cases} CO.OH \\ OH \\ CO.OH. \end{cases}$$

Das Silbersalz enthält 2 Atome Silber, $C_3 H_5 \begin{cases} CO_2 Ag \\ OH \\ CO_2 Ag, \end{cases}$

woraus sich 59,61 % Silber berechnen
(59,50 % gefunden).

Von der Itakonsäure unterscheidet sich diese Säure (Oxybrenzweinsäure) durch ihre grössere Löslichkeit und durch den bläulich-weissen Niederschlag, welchen Kupfersalze in maximo in der neutralisirten Lösung erzeugen. In ihren Reactionen kommt sie mit der von Simpson beschriebenen Oxypyroweinsäure überein. Ob sie damit identisch ist, weiss ich nicht, da ich den Schmelzpunkt der reinen Säure, den Simpson für seine Säure bei 133° fand, nicht bestimmen konnte.

Ich habe aus der Sulfomesaconsäure auf die letztere der oben beschriebenen zwei Methoden ebenfalls eine schwefelfreie Säure dargestellt und ihr Silbersalz auf den Silbergehalt analysirt. Sie wird durch Kupfersalze aus neutralisirter Lösung gefällt und ist viel leichter löslich als die Mesaconsäure.

Das lufttrockene Salz unter der Luftpumpe und dann 5 Stunden bei 60° getrocknet, verlor von 0,2292 Gr. 0,0102 Gr., was gleich 4,45 % Wasser ist. 0,219 Gr. dieses trockenen Salzes gaben 0,176 Gr. Ag Cl, entsprechend 60,45 % Ag.

---

1) Annal. d. Chem. u. Ph. CXXXIV. S. 74.

Ein Silbersalz von der Formel (C_5 H_6 Ag_2 O_5) + H_2 O verlangt:

Ag	59,61 %	Gefunden:	60,45 %
H_2 O	4,74 %	„	4,45 %

Die aus der Citrakonsäure entstandene Sulfosäure gibt eine im Aussehen und den Reactionen von der Simpson'schen sich nicht unterscheidende Oxypyroweinsäure, die ich durch Umkrystallisiren aus Aether fast rein erhielt.

Ich bin genöthigt, diese Untersuchung im Augenblick abzubrechen, hoffe aber später auf dieselbe zurückzukommen und genau feststellen zu können, wie diese Oxysäuren zu der Simpson'schen sich verhalten.